Pitié-Salpêtrière

Université Pierre-et-Marie-Curie

Faculté de Médecine
Pierre-et-Marie-Curie

PCEM 1

Support de cours

CHIMIE GENERALE

CHAPITRE V - CINETIQUE CHIMIQUE

Professeur Antoine GEDEON
Professeur Ariel de KOZAK

(mise à jour : 28/5/2007)

CHAPITRE V : CINETIQUE CHIMIQUE

1. Définitions et détermination des vitesses.

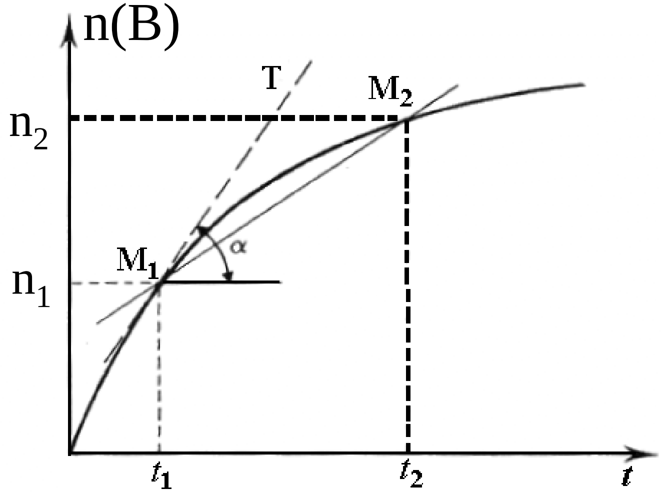
1.1. Vitesse moyenne.

$$a\,A \longrightarrow b\,B$$

On suit l'évolution, à T = cte dans un système fermé de volume V, de la formation du produit B au cours du temps : n(B) = f(t)

- vitesse moyenne de la réaction entre t_1 et t_2 :

$$v_m = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = \text{pente de la droite } M_1M_2$$



1.2. Vitesse instantanée.

$$v_i = \frac{dn_B}{dt} = \lim\left(\frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1}\right)_{t_2 - t_1 \to 0}$$

1.3. Vitesse spécifique instantanée (par unité de volume).

$$v_B = \frac{1}{V}\frac{dn_B}{dt}$$

Volume

• A volume constant on a :

$$v_B = \frac{d\left(\frac{n_B}{V}\right)}{dt} = \frac{d[B]}{dt} \qquad d[B] > 0, \text{ car } [B] \text{ a augmenté}$$

v_B est la vitesse d'apparition du produit B

• La vitesse v_A = vitesse de disparition du réactif A s'écrit :

$$v_A = -\frac{d[A]}{dt}; \qquad d[A] < 0$$

• Pour la réaction :

$$1\ A \longrightarrow 1\ B$$

1 mole de A disparaît ⟶ 1 mole de B apparaît

$- d[A] = d[B]$

$\Rightarrow$ $\boxed{v_A = v_B}$

⟶ = pente de la tangente de la courbe $n_B = f(t)$

• Pour la réaction : a A + b B $\longrightarrow$ c C + d D

les vitesses v_A, v_B , v_C et v_D sont différentes, car a, b, c et d peuvent être différents.

$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} ;\ v_B = -\frac{d[B]}{dt} ;\ v_C = +\frac{d[C]}{dt} ;\ v_D = +\frac{d[D]}{dt} ;$$

Soit **v la vitesse de réaction** :

$$\boxed{v = \frac{1}{a} v_A = \frac{1}{b} v_B = \frac{1}{c} v_C = \frac{1}{d} v_D}$$

D'où : $$v(t) = \ominus\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = \ominus\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \oplus\frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \oplus\frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt}$$

disparition des réactifs *apparition des produits*

v s'exprime en $\underbrace{\text{mol.L}^{-1}}_{}.\text{s}^{-1}$

concentration . temps^{-1}

2. Détermination expérimentale des vitesses de réaction.

- Composés gazeux : détermination de la pression partielle.

- Electrolyte : mesure de la conductivité électrique, (proportionnelle à la concentration).

- Substance chirale : mesure du pouvoir rotatoire.

- Utilisation des méthodes spectroscopiques (IR, UV - visible) :

l'intensité du spectre détermine la concentration des substances présentes.

- Dosage chimique d'un réactif ou d'un produit : on prélève à des temps plus ou moins rapprochés un petit échantillon et on effectue un dosage acido-basique, oxydo-réducteur ...

3. Influence de la concentration sur la vitesse d’une réaction : ordre d’une réaction.

Expression de la vitesse en fonction des concentrations des réactifs :

$$a\,A + b\,B \longrightarrow c\,C + d\,D$$

$$v = k[A]^{\alpha}.[B]^{\beta}$$

α : ordre partiel par rapport à A

β : ordre partiel par rapport à B

$\alpha + \beta$: ordre total ou global de la réaction (nombre réel quelconque)

k :
- constante de vitesse
- dépend de la température
- l’unité de k dépend de l’ordre global α et β

4. Relation concentration/temps : Equation Cinétique.

4.1. Système comportant un seul réactif.

$$a\,A \longrightarrow b\,B + c\,C$$

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = k\,[A]^{\alpha}$$: Equation Cinétique

La vitesse possède un ordre α par rapport à A.

a) Réaction d'ordre nul : α = 0

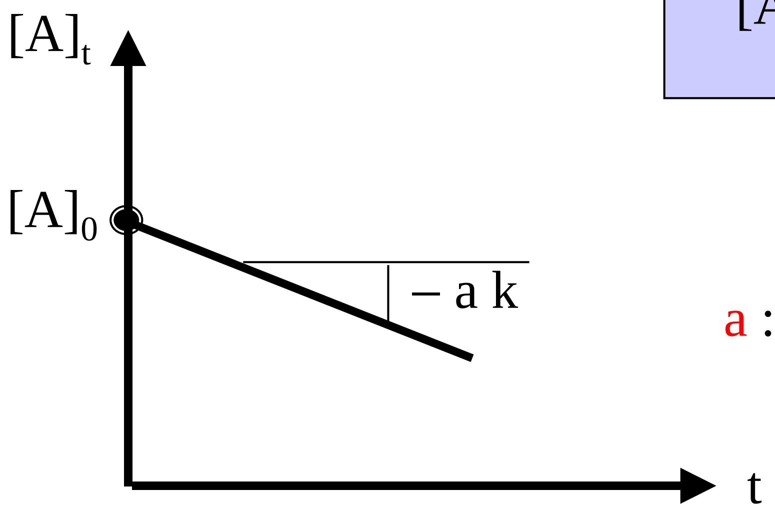
$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = k\,[A]^{0} = k$$

$d[A] = -\,a\,k\,dt$ ==> on intègre : $\int_{[A]_o}^{[A]} d[A] = -\,a\,k \int_{t=0}^{t} dt$

Après intégration : $[A]_t - [A]_0 = -\,a\,k\,t$

$$\Rightarrow \quad [A]_t = [A]_0 - a\,k\,t$$

$[A]_t$ varie linéairement en fonction de t :



$$[A]_t = -\,a k\, t + [A]_0$$

pente

a : coefficient stœchiométrique de A

Ordre 0 : v = k = constante !!

k en $mol.L^{-1}.s^{-1}$

b) Réaction d'ordre 1 : $\alpha = 1$

Equation Cinétique

$$\mathbf{a}\,A \longrightarrow b\,B + c\,C$$

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = k\,[A]^1 \qquad \frac{d[A]}{[A]} = -\,a\,k\,dt \;\Rightarrow\; \int_{[A]_o}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -\,a\,k \int_{t=0}^{t} dt$$

Après intégration : $\quad Ln\,[A]_t - Ln\,[A]_0 = -\,\mathbf{a}\,k\,t$

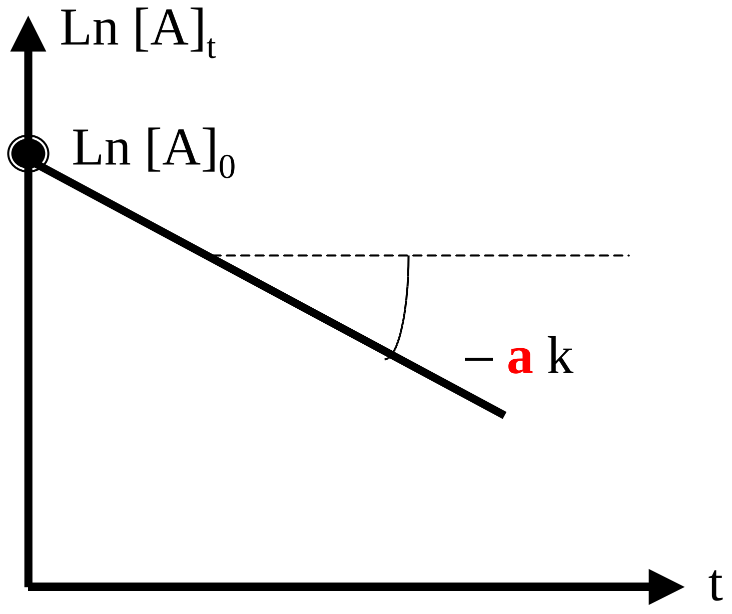
D'où :

$$Ln\,\frac{[A]_t}{[A]_0} = -a\,k\,t$$

$$Ln[A]_t = Ln[A]_0 - a\,k\,t$$

ou $\quad [A]_t = [A]_0 \exp\,[-\,a\,k\,t]$

k en s^{-1}



- Temps de demi-réaction : $t_{1/2}$

$t_{1/2}$: temps nécessaire à la consommation de la moitié de la concentration initiale du réactif.

à $t = t_{1/2}$: $[A] = \frac{[A]_0}{2}$

Equation cinétique $\Rightarrow \; Ln \frac{[A]_0 / 2}{[A]_0} = Ln \frac{1}{2} = - \, a \, k \, t_{1/2}$

$\Rightarrow \; Ln\, 2 = a\, k\, t_{1/2}$ ==> $t_{1/2} \approx \frac{0,7}{a\, k}$

$t_{1/2}$ est indépendant de $[A]_0$: (quand $\alpha = 1$)

Ordre 1 : Unité de k : $(\text{temps})^{-1}$

- Temps de réaction t_x : cas général

t_x : **correspond au temps écoulé depuis le début de la réaction jusqu'à ce que la quantité *x* du réactif ait été consommée**

$t_{1/4}$: $\Rightarrow$ **1/4 a réagi** $\Rightarrow$ **il reste 3/4** $\Rightarrow$ **$[A]_t = 3/4\ [A]_0$**

Ex : on considère la réaction A $\rightarrow$ B qui est du premier ordre

$\Rightarrow$

$$\mathrm{Ln}\,\frac{[A]_o}{[A]_t} = kt \quad \Rightarrow \quad t = \frac{1}{k}\ \mathrm{Ln}\ \frac{[A]_o}{[A]_t}$$

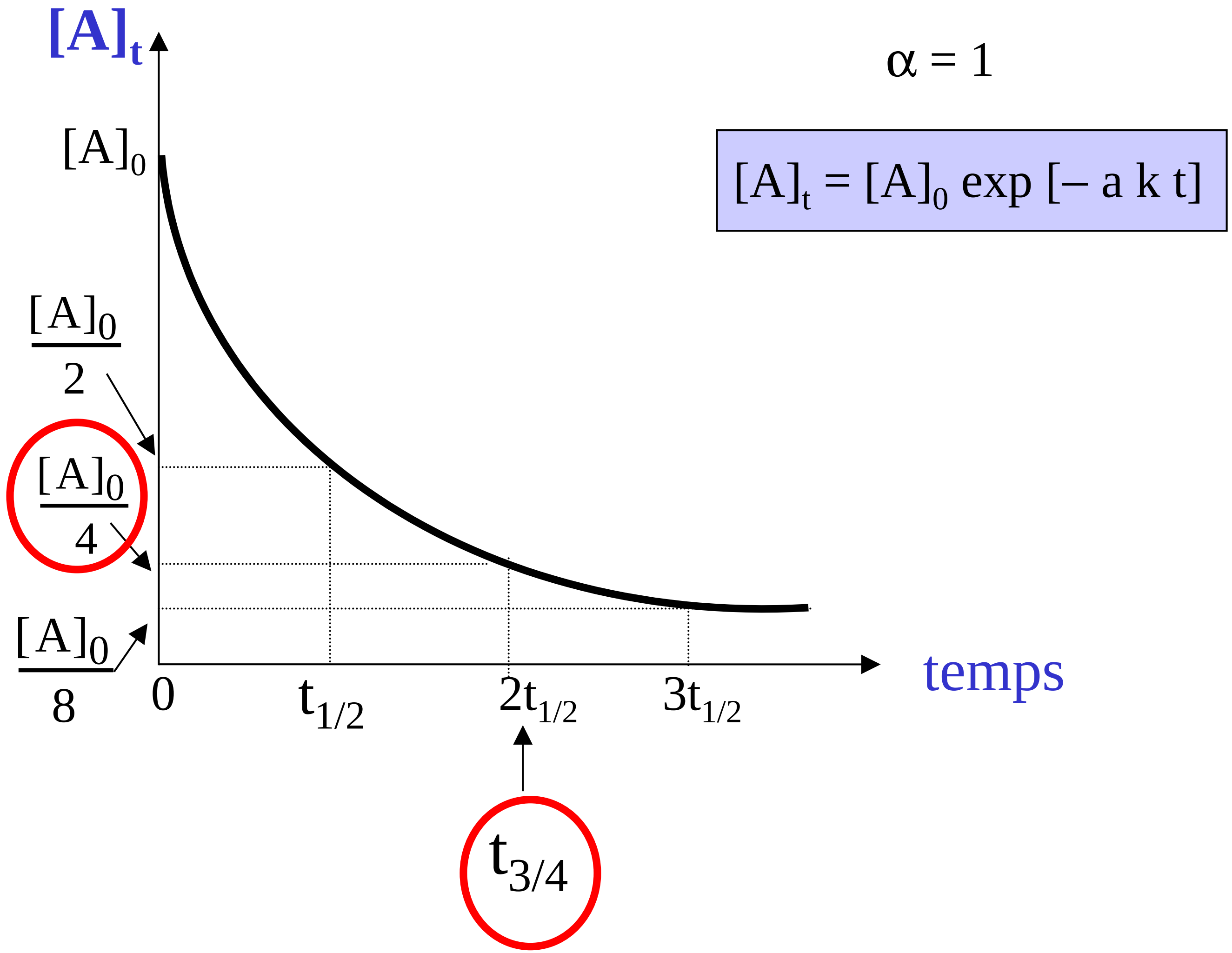
$$t_{\frac{1}{4}} = \frac{1}{k}\ \mathrm{Ln}\ \frac{[A]_o}{\frac{3}{4}[A]_o} \quad \Rightarrow \quad t_{\frac{1}{4}} = \frac{1}{k}\ \mathrm{Ln}\frac{4}{3}$$

: ordre 1

$$t_{1/2} = \frac{1}{k}\,.\ \mathrm{Ln}\ 2$$

$$t_{1/4} = \frac{1}{k}\,.\ \mathrm{Ln}\ \frac{4}{3}$$

$$\Rightarrow \frac{t_{1/2}}{t_{1/4}} = \frac{\mathrm{Ln}\ 2}{\mathrm{Ln}\frac{4}{3}} = 2{,}4 \Rightarrow t_{1/2} = 2{,}4\ t_{1/4}$$


$[A]_t$
$\alpha = 1$
$[A]_t = [A]_0 \exp [- a\, k\, t]$
$[A]_0$
$\frac{[A]_0}{2}$
$\frac{[A]_0}{4}$
$\frac{[A]_0}{8}$
0
$t_{1/2}$
$2t_{1/2}$
$3t_{1/2}$
temps
$t_{3/4}$

- Exemple d'une réaction d'ordre 1 :

Datation par le carbone 14.

La désintégration radioactive du carbone 14 s'écrit :

$$^{14}_{6}C^{*} \rightarrow {}^{14}_{7}N + {}^{0}_{-1}e \quad \text{soit : } {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{1}_{+1}p + {}^{0}_{-1}e$$

Elle obéit à une loi cinétique du premier ordre. L'activité A (vitesse de désintégration) s'écrit :

$$A = -\frac{1}{1}\frac{dN}{dt} = \lambda\, N_t \quad \Rightarrow \quad N_t = N_o \exp(-\lambda t)$$

λ est la constante de vitesse dite «constante radioactive», N_o est le nombre de désintégrations observées à un instant initial t_o et N_t celui à un instant t postérieur.

Principe de la datation par $^{14}C^{*}$:

La concentration en $^{14}C^{*}$ dans un végétal vivant est constante, car il y a un équilibre entre l'absorption de CO_2 de l'atmosphère par le végétal au cours de la photosynthèse et la désintégration du $^{14}C^{*}$.

$\Rightarrow$ A la mort du végétal l'absorption de CO_2 cesse et la radioactivité des restes de celui-ci décroît (la quantité de $^{14}C^{*}$ décroît).

Exemple :

Quel est l'âge d'un charbon de bois dont l'activité est telle que N_t = 8,5 d.p.min. (désintégrations par minute) et par gramme de carbone total ?
La période (ou temps de vie) du $^{14}C^*$ est $t_{1/2}$ = 5568(± 30) ans et N_0 = 13,6 d.p.min. et par gramme de carbone total pour une plante vivante.

Ordre 1 : Calcul de λ :

$$\lambda = \frac{0,693}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{5568} = 1,245.10^{-4}\ \text{an}^{-1}$$

$$A = -\frac{1}{1}\frac{dN}{dt} = \lambda\, N_t \qquad \text{soit :} \quad \text{Ln}\, N_t = \text{Ln}\, N_0 - \lambda\, t$$

$$t = -\frac{1}{\lambda}\ \text{Ln}\frac{N_t}{N_0} = -\frac{1}{1,245.10^{-4}}\ \text{Ln}\frac{8,5}{13,6} = 3775\ \text{ans}$$

c) Réaction d'ordre 2 : $\alpha = 2$

$$a\,A \longrightarrow C$$

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = k\,[A]^2 \qquad ; \qquad -\frac{d[A]}{[A]^2} = a\,k\,dt$$

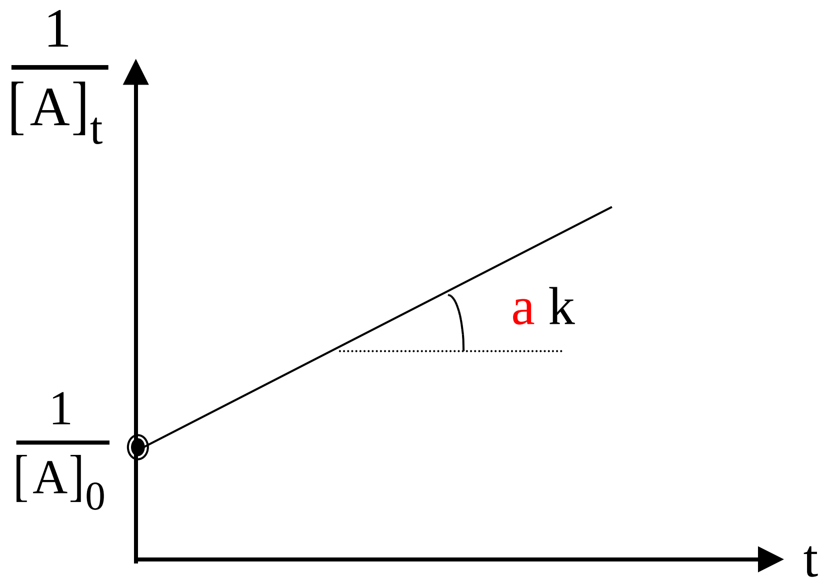
Intégration : $$\int_{[A]_o}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^2} = a\,k \int_{t=0}^{t} dt$$

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_o} = a\,k\,t$$

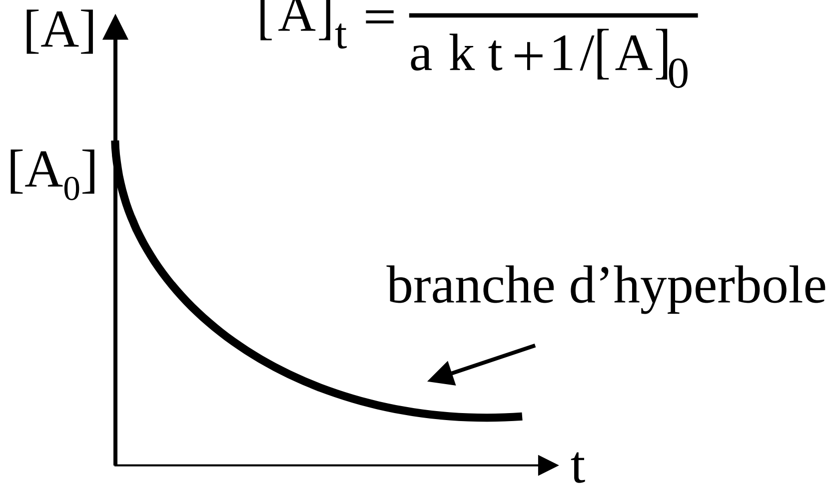
D'où : $$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + a\,k\,t$$ ou : $$[A]_t = \frac{[A]_0}{1 + a\,[A]_0\,k\,t}$$

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + a\,k\,t$$

k : concentration^{-1}. temps^{-1}
(mol^{-1}.L.s^{-1})



$$[A]_t = \frac{1}{a\,k\,t + 1/[A]_0}$$



à $t = t_{1/2}$: $[A]_t = \frac{[A]_0}{2}$

$$\frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} - \frac{1}{[A]_0} = a\,k\,t_{1/2} \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{1}{a\,k\,[A]_0}}$$

$\Rightarrow$ $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à $[A]_0$ ($\alpha = 2$)

4.2. Système comportant deux réactifs.

Cas : $[A]_t = [B]_t$; ($\alpha = 1$; $\beta = 1$)

	$A + B \longrightarrow C$		
$t = 0$	$[A]_0$	$[B]_0$	0
t	$[A]_t$	$[B]_t$	ξ

avec : $[A]_t = [A]_0 - \xi$

Puisque 1 mole de A réagit avec une mole de B

et $[A]_0 = [B]_0 \quad \Rightarrow \quad [A]_t = [B]_t$

$$\Rightarrow v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]_t^1[B]_t^1 = k[A]^2$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k\,t}$$

4.3. Loi cinétique en fonction de l'avancement ξ.

Soit la réaction :	A	$\longrightarrow$	B
à t = 0	$[A]_o$		0
à t	$[A]_t = [A]_o - \xi$		ξ

On a vu que : $v = -\dfrac{d[A]}{dt} = k[A]_t^{\alpha}$

En remplaçant $[A]_t$ par $([A]_o - \xi)$ on obtient :

$$v = \ominus \frac{d([A]_o \ominus \xi)}{dt} = k([A]_o - \xi)^{\alpha}$$

$$\Rightarrow v = \oplus \frac{d\xi}{dt} = k[A]_t^{\alpha} = k([A]_o - \xi)^{\alpha}$$

5. Dégénérescence de l'ordre d'une réaction.

$$A + B \longrightarrow C$$

$$v = k[A]_t^{\alpha}[B]_t^{\beta}$$

Si $[B]_0 >> [A]_0$: (le réactif B est en grand excès par rapport à A)

$\Rightarrow [B]_t = [B]_0 =$ constante

D 'où : $v = k[B]_0^{\beta}.[A]_t^{\alpha}$ k = cte de vitesse (réelle)

$\Rightarrow v = k'[A]_t^{\alpha}$ k' = constante de vitesse apparente $= k[B]_0^{\beta}$

La constante de vitesse réelle k dépend uniquement de T.

La constante de vitesse apparente k' dépend de la concentration initiale de B.

- L'ordre global est $\alpha + \beta$ $\longrightarrow$ l'ordre apparent est α

$\Rightarrow$ **Dégénérescence de l'ordre**

Cette méthode est utilisée pour déterminer l'ordre partiel par rapport à un réactif donné.

6. Loi de vitesse en fonction des pressions partielles.

La vitesse peut aussi être exprimée en fonction des pressions partielles.

$$a\ A_{(gaz)} \longrightarrow b\ B_{(gaz)} + c\ C_{(gaz)}$$

$$v = -\frac{1}{a}\frac{dP_A}{dt} = k(P_A)^{\alpha}$$

a) Réaction d'ordre nul : $\alpha = 0$

$$-\frac{1}{a}\frac{dP_A}{dt} = kP_A^0 = k$$

$$(P_A)_t = (P_A)_0 - a\ k\ t$$

k en pression. temps^{-1}

b) Réaction d'ordre 1 : $\alpha = 1$

$$\frac{dP_A}{P_A} = -a\ k\ dt$$

$$Ln\frac{(P_A)_t}{(P_A)_0} = -\ a\ k\ t$$

k en temps^{-1}

c) Réaction d'ordre 2 : $\alpha = 2$

$$\frac{1}{(P_A)_t} - \frac{1}{(P_A)_0} = a\ k\ t$$

k : pression $^{-1}$. temps^{-1}
(bar^{-1}.s^{-1})

7. Cinétique des réactions élémentaires.

7.1. Réaction élémentaire ⇒ elle se fait en un acte, ou en un choc unique.
Réaction en une seule étape, faisant seulement intervenir les réactifs.
Exemple : $C_2H_8 \longrightarrow 2\ C_2H_4$

7.2. Règle de Van t'Hoff
Dans une réaction élémentaire :

Ordres partiels = Coefficients stœchiométriques

Exemple : $NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$

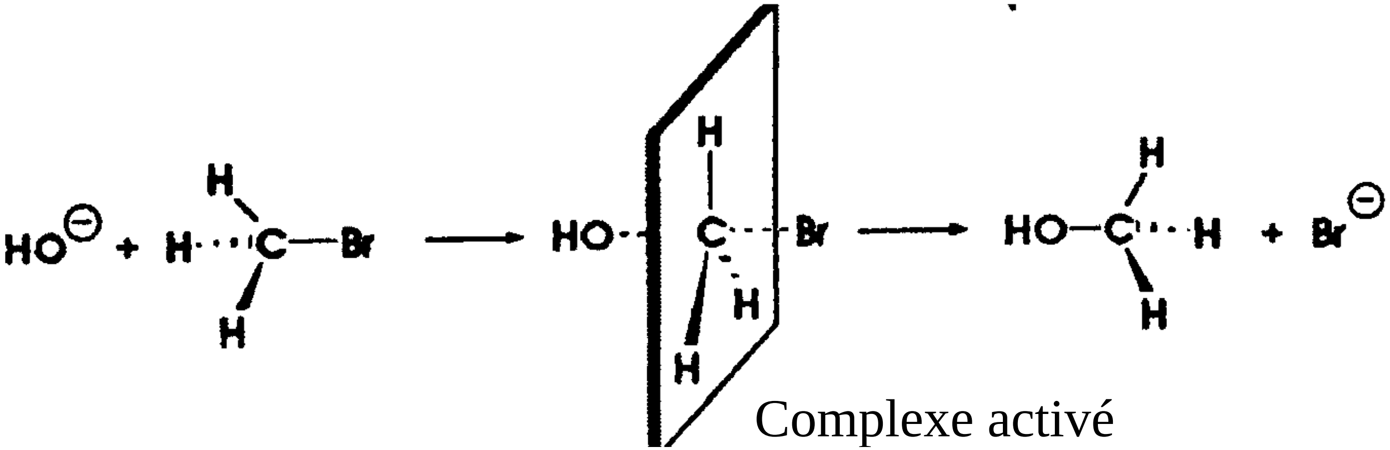
⇒ un choc unique entre les 2 molécules : participation de deux molécules dans la réaction élémentaire.

⇒ sa molécularité = nombre d'entités chimiques qui participent à la réaction élémentaire = 2

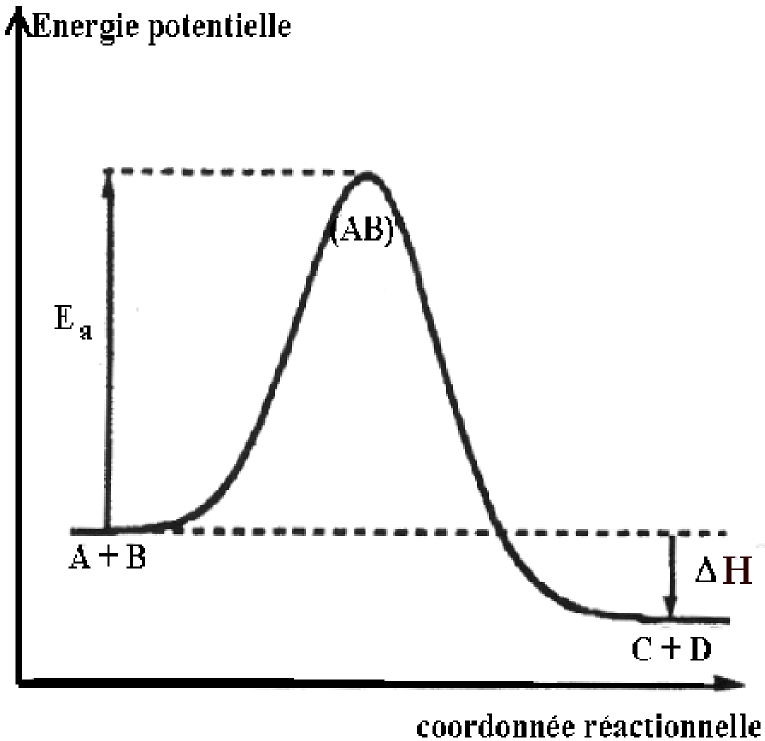
⇒ **réaction bimoléculaire**

⇒ $v = k[NO][O_3]$

7.3. Théorie de l’état de transition ou du complexe activé.



Complexe activé



8. Loi d'Arrhénius.

Influence de la température sur la vitesse des réactions :

$$v = k\,[A]^{\alpha}\,[B]^{\beta}$$

$$k = A_o \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{ou} \quad \text{Ln}\, k = \text{Ln}\, A_o - \frac{E_a}{RT}$$

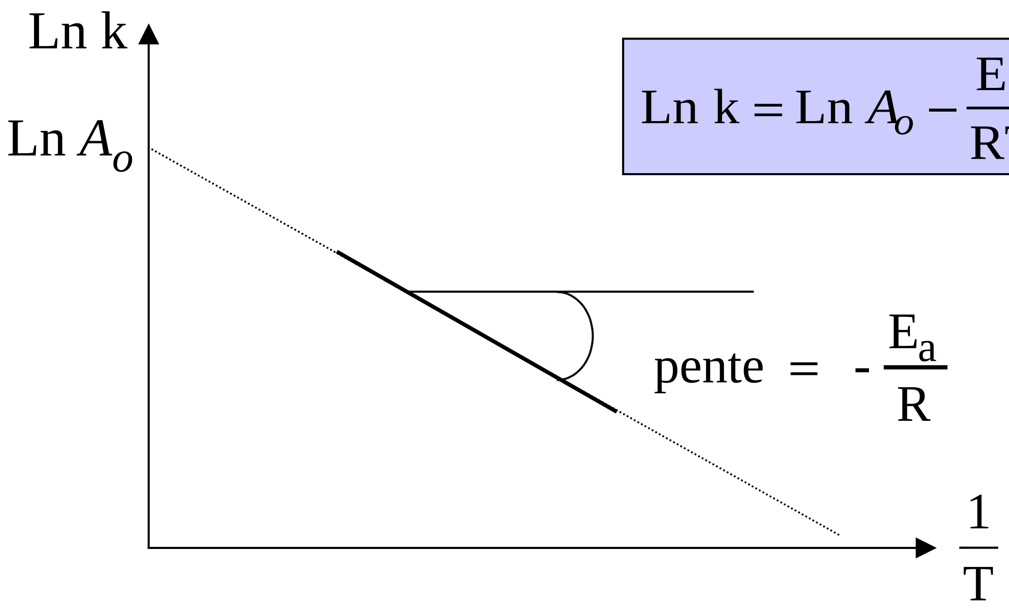
A_o : facteur préexponentiel ou facteur de fréquence de collisions.

- A_o est indépendant de la température.
- A_o a les mêmes unités que k.

E_a : Energie d'activation. Elle a les mêmes unités que RT ($J.mol^{-1}$).

- La température augmente le nombre de collisions entre A et B

=> **k augmente avec T**



$$\text{Ln } k = \text{Ln } A_o - \frac{E_a}{RT}$$

$$\text{à } T_1 : \quad \text{Ln } k_1 = \text{Ln } A_o - \frac{E_a}{RT_1} \qquad (1)$$

$$\text{à } T_2 : \quad \text{Ln } k_2 = \text{Ln } A_o - \frac{E_a}{RT_2} \qquad (2)$$

$$(2) - (1) \quad \Rightarrow \quad \text{Ln } \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$R = 8{,}31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

9. Cinétique des réactions complexes.

Réactions opposées ou renversables : $$a\,A + b\,B \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} c\,C + d\,D$$

$v_1 = k_1\,[A]^{\alpha}\,[B]^{\beta}$: vitesse de réaction dans le sens 1

$v_{-1} = k_{-1}\,[C]^{\alpha'}\,[D]^{\beta'}$: vitesse de réaction dans le sens –1

⇒ v globale de la réaction :

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = v_1 - v_{-1} = k_1[A]^{\alpha}[B]^{\beta} - k_{-1}[C]^{\alpha'}[D]^{\beta'}$$

A l'équilibre : $v_1 = v_{-1}$ D'où : $$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]_{éq}^{\alpha'}[D]_{éq}^{\beta'}}{[A]_{éq}^{\alpha}[B]_{éq}^{\beta}}$$

Si les réactions dans les sens 1 et –1 sont élémentaires : $\alpha = a;\ \beta = b;\ \alpha' = c;\ \beta' = d$

$$\Rightarrow \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]_{éq}^{c}[D]_{éq}^{d}}{[A]_{éq}^{a}[B]_{éq}^{b}} = K$$

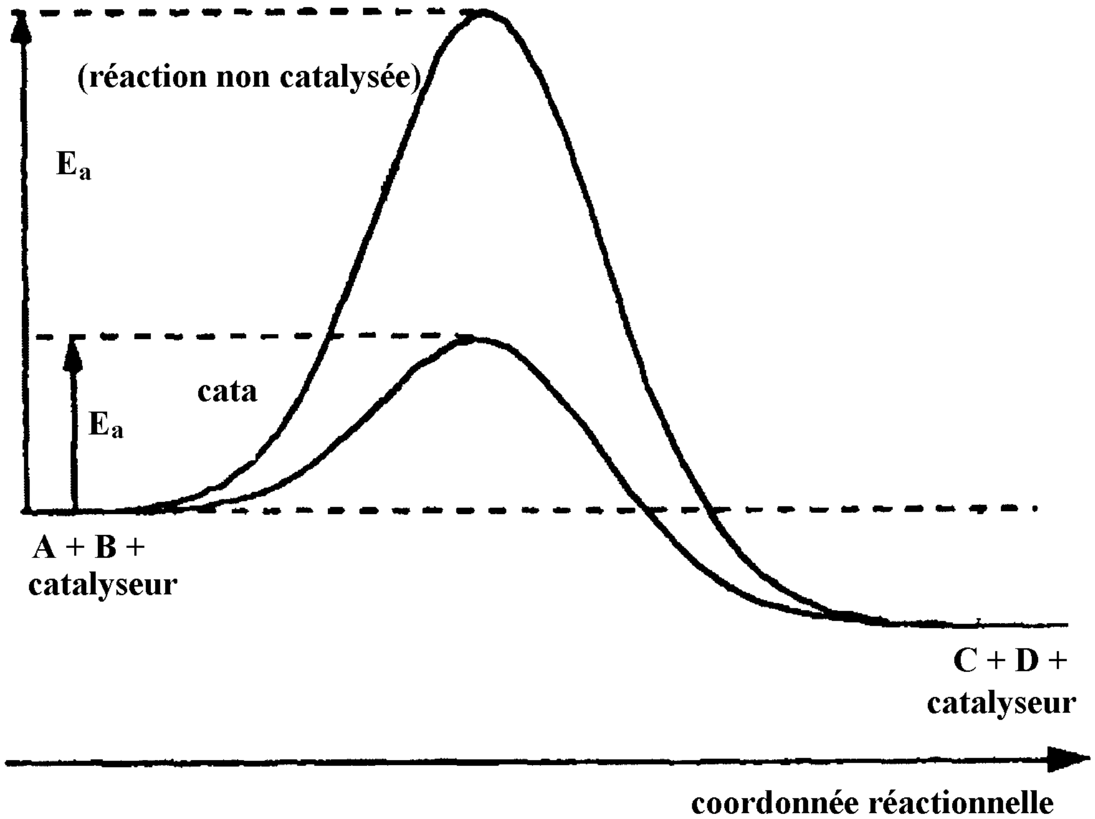
K = constante d'équilibre

10. Catalyse.

10.1. Définition et mode d'action des catalyseurs.

Un catalyseur est un corps qui accélère la vitesse d'une réaction, mais qui n'est pas consommé au cours de celle-ci.

$$\mathbf{A + B + catalyseur \longrightarrow C + D + catalyseur}$$

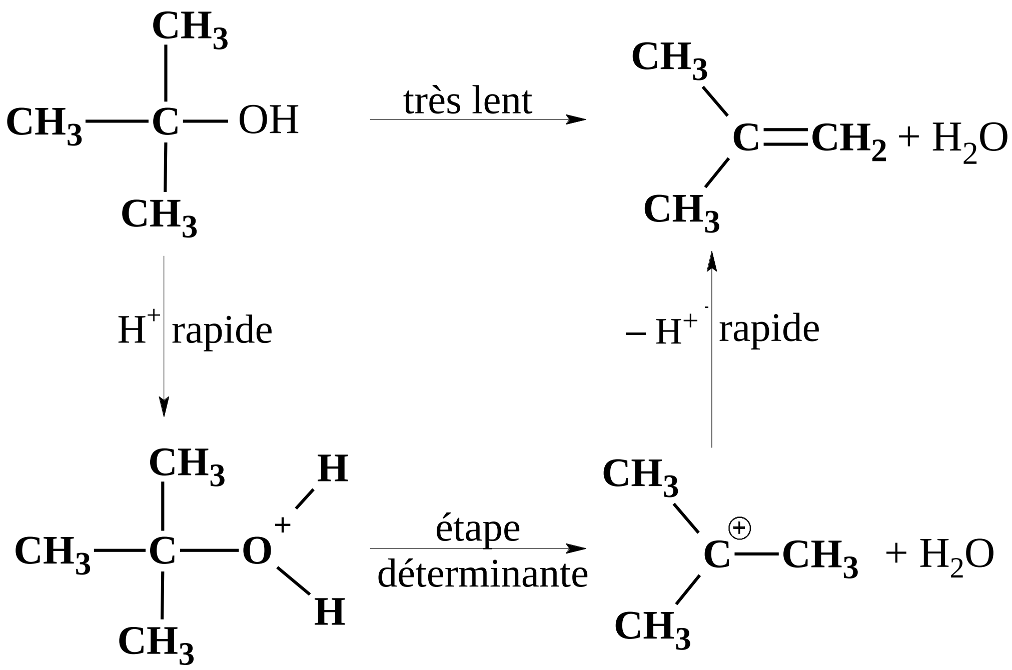


10.2. Types de catalyse.

10.2.1. Catalyse homogène.

Exemple 1 :

H^+ (catalyse homogène acido/basique)



Exemple 2: catalyse homogène redox

La réaction d'oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ pour obtenir du diiode I_2 et des ions sulfate SO_4^{2-} est catalysée par les ions ferreux Fe^{2+}.

10.2.2. Catalyse hétérogène : *Exemple* : hydrogénation catalytique sur platine

$$CH_2 = CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3 - CH_3$$

